

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-159098

(43)Date of publication of application : 22.06.1989

(51)Int.Cl.

C02F 1/58
C02F 1/52

(21)Application number : 62-319817

(71)Applicant : CANON ELECTRON INC.

(22)Date of filing : 16.12.1987

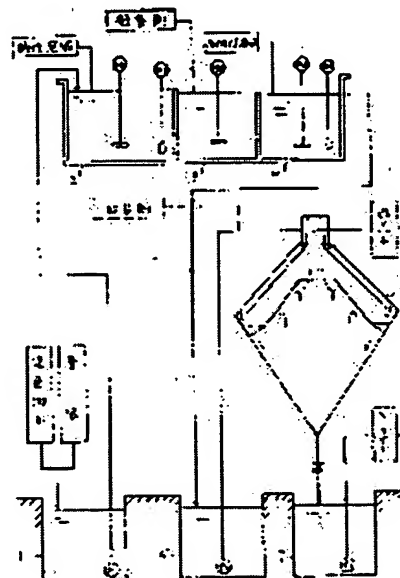
(72)Inventor : IGARASHI TATSUO

(54) TREATMENT OF DYEING WASTE WATER USING NO OXIDIZING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To treat waste water in low treatment cost by a simple apparatus and equipment without using an oxidizing agent, by adding a salt such as nitrite or carbonate and a surfactant to a dyeing agent.

CONSTITUTION: A salt selected for example, from nitrite such as sodium nitrite, carbonate such as sodium carbonate and borate such as sodium borate and a surfactant according to the kind of a dye are added to dyeing waste water. Thereafter, an acidic solution such as sulfuric acid is added to the treated liquid and a flocculant such as a chelating agent or ferric chloride is further added thereto. Next, when an alkaline solution of caustic soda or lime is added to the treated liquid to neutralize the same, hydroxide is formed, and flocculation and sedimentation are generated. Since no oxidizing agent is used as mentioned above, the solubilization of a harmful metal such as metal chromium is not generated. By this method, dyeing waste water is treated at low treatment cost by simple equipment and apparatus.



⑫ 公開特許公報(A)

平1-159098

⑤ Int. Cl.⁴C 02 F 1/58
1/52

識別記号

CCR
CCR

庁内整理番号

D-6816-4D
G-7824-4D

④ 公開 平成1年(1989)6月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 酸化剤を用いない染色排水の処理方法

⑭ 特 願 昭62-319817

⑮ 出 願 昭62(1987)12月16日

⑯ 発 明 者 五十嵐 辰雄 埼玉県秩父市大字下影森1248 キヤノン電子株式会社内

⑰ 出 願 人 キヤノン電子株式会社 埼玉県秩父市大字下影森1248

⑱ 代 理 人 弁理士 丸島 鋭一

明 細 書

1. 発明の名称

酸化剤を用いない染色排水の処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 染色排水に、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、
硅酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一
種の塩と、界面活性剤とを添加する工程と、
(2) 工程(1)で得られた処理液に酸性溶液を
加えて酸性にする工程と、
(3) 工程(2)で得られた酸性処理液に凝集剤を
添加する工程と、
(4) 工程(3)で得られた凝集剤添加酸性処理液
にアルカリ性溶液を加えて中和する工程と、
(5) 工程(4)で生成する沈殿を分別する工程
を含むことを特徴とする染色排水の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は染色排水の処理方法さらに詳しくは酸
化剤を用いない染色排水の処理法に関する。

〔従来の技術〕

従来染色排水の一般処理法として、塩基性染料、
酸性染料、直接染料の染色排水については凝沈法
→活性汚泥法がとられ、処理水の水質はCOD 80ppm
以上で淡黄色を呈し、充分効果のあるものとは言
えなかった。さらに拡散染料、反応染料、分散染
料の染色排水については、オゾン酸化の後、凝沈
法または活性汚泥法による処理が行われているが、
この場合は処理水の水質はCOD 100ppm 以上で
赤、青、黒の脱色は不可能であった。

これに対し、過酸化水素による処理法において
は、上述のすべての種類の染料の染色排水につい
て酸化後凝沈除去する方法がとられ、処理水の水
質は、塩基性、酸性、直接、拡散染料の染色排水
についてはCOD 70ppm 以上で無色、反応・分散
染料の染色排水についてはCOD 60ppm 以上で値
かに色度がある程度にまで向上する。しかしなが
ら過酸化水素による処理法においては、例えば酸
性染料における含有金属クロームがCr(Ⅲ)に酸
化され、さらにCr(VI)に酸化されるなどして処

理水中に溶解し、かえって処理水を汚染したり、過酸化水素が過剰に使用された場合には、酸化処理後に行われるイオン交換処理に使用するイオン交換樹脂の活性基、 $-SO_3H$ 、 $R-COOH$ 、 $R-N(R)_2$ 、 $R-NH_4$ 等と反応してイオン交換樹脂の性能を低下させ、 H_2O_2 の濃度が3ppm以上でその影響が著しいなどの難点がある。

還元法においては、染料の種類が限定されるとともに、装置および処理コストが大きく、活性炭吸着法および限外濾過法においては、再生時の排出染料の処理、濃縮液の処理等の後処理の問題のほか、設備費および処理コストが高いなどの欠点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、上述の従来の種々の処理法の欠点を克服し、設備・装置が簡単で、処理コストの低い染色排水の処理方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、

(1) 染色排水に、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、硅

酸がカチオン系である場合アニオン系が、逆にアニオン系の場合はカチオン系が好ましく、ノニオン系の場合は特に種類を問わない。ノニオン系としては、脂肪酸塩、アルカンスルホン酸塩など、カチオン系としては、アルキルアンモニウム塩、N-アルキルピリジニウム塩など、ノニオン系としては、多価アルコール、モノアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、モノアルキルエーテルなどが用いられる。

工程(1)で使用する塩または界面活性剤の使用量は、染色排水中の着色濃度を基準とし、染料着色濃度10~100ppmの場合、排水中のこれらの塩および界面活性剤の好ましい範囲は次のようである。

亜硝酸塩	5 ~ 50 ppm
炭酸塩	10 ~ 100 ppm
硅酸塩	2 ~ 20 ppm
硼酸塩	10 ~ 50 ppm
界面活性剤	10 ~ 100 ppm

本発明の工程(2)で使用する酸性溶液は、無機

酸塩からなる群より選ばれた少なくとも一種の塩と、界面活性剤とを添加する工程と、

(2) 工程(1)で得られた処理液に酸性溶液を加えて酸性にする工程と、

(3) 工程(2)で得られた酸性処理液に凝集剤を添加する工程と、

(4) 工程(3)で得られた凝集剤添加酸性処理液にアルカリ性溶液を加えて中和する工程と、

(5) 工程(4)で生成する沈殿を分別する工程を含むことを特徴とする染色排水の処理方法である。

本発明に使用する亜硝酸塩は、界面活性剤と混合させて界面活性剤と染料との反応を促進させるもので好ましくは亜硝酸ナトリウムであり、炭酸塩は染料中の物質を活性化させるもので好ましくは炭酸ナトリウムであり、硼酸塩は染料中の色素物質を吸収するもので好ましくは硼酸ナトリウムであり、硅酸塩は染料中の色素を錯化凝集するもので好ましくは硅酸ナトリウムである。

界面活性剤は、染料中に含まれている界面活性

酸、特に硫酸が好ましく、その濃度は通常市場より入手できる任意のものが用いられる。

処理液を酸性にすることによって、中和工程において凝集物が沈降して凝集物を沈殿物として除去できるものがある。これは、処理液を酸性にすることで染色排水中の染料、添加される界面活性剤および亜硝酸塩等の塩類が分解して、分解物が反応し合って中和工程で沈降する凝集物を形成するものと考えられる。処理液を酸性にしない場合には、凝集剤を添加したとき凝集物が生じないか、又は凝集物が生じたとしても沈降分離するような凝集物は生じない。

処理液を酸性にする程度は、pH2.5以下、特にpH2.5~1.5の範囲が好適である。pH1.5より小さくした場合には、中和剤を多く必要とする。

本発明に使用する凝集剤としては、キレート処理剤、塩化第二鉄等が挙げられ、その使用濃度は、塩化第二鉄の場合、好ましくは100ppm~300ppmである。凝集剤の添加により染色排水中の被除去物質は凝集し、次のアルカリ添加工程によって、水

酸化物が生成し、凝集が促進され、沈降もおこる。

工程(4)で使用するアルカリ性溶液は、苛性ソーダ、苛性カリ、石灰等の水溶液であって、工程(3)で得られた凝集剤添加酸性処理液がほぼ中性のpH7程度になる量を添加する。工程(4)で中和され生成した沈降物は、公知の方法で分離され、本発明の方法による処理排水が得られる。この場合必要により分離前に無機系のカチオン系凝集剤を1~3ppm添加し、凝集を促進することができる。

以上の説明で明らかなように、本発明においては酸化剤が使用されないで、たとえば金属クロムなどの有害金属の可溶化がおこらず、したがってこのような可溶化物の後処理も不要である。

本発明の方法を図を用いて説明する。第1図は本法の一例である。

タンク1に処理すべき染色排水と、亜硝酸塩、炭酸塩、硼酸塩、硅酸塩中の少なくとも一種の塩と、界面活性剤を含む水溶液(図においては薬液と略記)とを流入させる(工程(1))。次にポンプP₁でタンク2に送液し、酸性溶液を加えpH計で

めて有効に利用できる。なお排水中には使用水の軟化のため投入されるピロ磷酸塩が含まれる場合が多いが、本発明の処理方法にはなんら支障を与えない。以下にその実施例を示す。

[実施例]

実施例1

アルマイト染料TAC-415(奥野製薬工業㈱製)10gを1ℓの水に溶解し、その0.5cc, 1.0cc, 1.67cc, 2.0cc, 3.0cc, 4.0cc, 5.0ccをそれぞれサンプリングする。

次に金属研磨排水を加えてそれぞれ1ℓとする。したがって染料濃度5ppm~50ppmの第1表に示すサンプルが得られる。

これらの液に、マグネツトスタラーで攪拌しながら10%硫酸を加えてpHを2にし、さらに凝集剤として塩化第二鉄(FeCl₂)を300ppmの濃度になるよう加える。次に苛性ソーダの5%水溶液を加えて中和し、生成物を沈降させ、上澄水の色素濃度を吸光光度計で測定し、その吸光度から染料濃度を算出してppm単位で表わし、さらに処理

pHが所定の値を示すように添加量を調節する(工程(2))。隣接するタンク3にオーバーフローした液に凝集剤が添加される(工程(3))。さらに隣接するタンク4にオーバーフローした液に、アルカリ性溶液が、pH計でpHが約7を示すように量が調節されて添加される(工程(4))。以上のように処理された排水は一旦タンク5に送液され、沈降槽6にポンプアップされる。この間必要により、配管途中に凝集剤を添加する。沈降槽で上澄みとスラツジ分に分離し、上澄みは処理水として放流され、スラツジ分は槽底からタンク7に抜き出され、さらにポンプP₂でシツクナーに送られてスラツジは濃縮され、分離排棄される。なおタンク2~4には、添加物(液)と排液との混合・反応を促進するためそれぞれ攪拌機M₁~M₃を備える。

工程(1)に使用される薬剤は、上述の塩または界面活性剤を特に購入して調整する必要はなく、例えばこれらを含む金属研磨排水を利用することができる。したがって染色排水と金属研磨排水の両者を処理する必要のある場合、本発明はきわ

前の染料濃度と比較して濃度低下率を算出し、第1表に示した。

第1表によれば処理時の染料濃度が10ppm以下であれば濃度低下率はきわめて大きいことがわかる。

第 1 表

処理結果 染料稀釈濃度	吸光光度に よる残濃度	濃度低下率
5 ppm	<1 ppm	80 % 以上
10 ppm	2 ppm	80 %
16.7 ppm	9.6 ppm	42.4 %
20 ppm	12.8 ppm	36.0 %
30 ppm	21.2 ppm	29.0 %
40 ppm	29.6 ppm	26.0 %
50 ppm	37.5 ppm	25.0 %

ここに使用した金属研磨排水は鉄、黄銅の研磨排水であって、その組成は次のようである。

亜硝酸塩 38ppm

炭酸塩 + 硝酸塩 + 硼酸塩 62ppm

アニオン系界面活性剤 12ppm

(なお、使用水軟化用のピロ燐酸塩含有量は42ppmであった。)

実施例 2

アルマイト染料TAC-415 10g/ℓの水溶液を10ccとり、実施例1に使用した金属研磨排水を加えて1ℓとし、染料濃度100ppmとした。この液とマグネットスクラーで攪拌しながら10%硫酸を加えてpHを2とし、更に塩化第二鉄を300ppmになるように加え、キレート処理剤(商品名:トツブキヤッチ、奥野製薬所製)2ccを加えた。ここに加えたキレート処理剤は有機体窒素化合物、塩化第二鉄、凝集促進剤を含む酸性液で商品名トツブキヤッチD900原液である。

この液に5%の苛性ソーダ水溶液を加えてpH7に中和処理し、生成物を沈降させて上澄水について、BOD、COD、その他第2表に示す項目について分析し、硫酸添加前の原水の分析値と比較した。

なお表中、キレート処理剤5ccを加えたときのBODのみの分析値も並記した。

処理水は、原水の黒い着色が除かれ、無色透明になった。

(以下余白)

第 2 表

項 目	試 料 名	原 水	処理水	分 析 方 法
T-N (全窒素量)		18.7	37.7	$(K-N+NO_3-N+NO_2-N) = (T-N)$
NO ₂ -N (亜硝酸系窒素)		8.06	7.05	下水試験方法α-ナフチルアミン吸光光度法
NO ₃ -N (硝酸系窒素)		4.04	3.67	下水試験方法ブルシンスルファニル酸法
K-N (有機体窒素)		6.59	27.0	下水試験方法ケルダール法
NH ₄ -N (アンモニア系窒素)		0.52	0.74	下水試験方法フェノール次亜塩素酸法
BOD (生物化学的酸素要求量)		38.4	15.6	JIS.KO102 (1985) 21
COD (化学的酸素要求量)		131.0	54.8	JIS.KO102 (1981) 17
BOD (キレート処理剤過剰添加)			10.6	JIS.KO102 (1985) 21
SiO ₂ (ケイ酸イオン)		12.3	8.02	JIS.KO102 (1979) 44.3
CO ₂ (二酸化炭素)		83.4	47.5	JIS.KO102 (1979) 25.2
H ₂ CO ₃ (炭酸)		0	42.4	JIS.KO102 (1979) 25.2
HCO ₃ ⁻ (炭酸水素イオン)		62.6	24.4	JIS.KO102 (1979) 25.2
CO ₃ ²⁻ (炭酸イオン)		52.2	0	JIS.KO102 (1979) 25.2
T-Cr (全クロム量)		2.62	0.01	JIS.KO102 (1981) 65.1.2
T-P (全リン量)		9.37	0.065	※国環境保研 混合試薬法

上表によれば、処理水のCOD、BODは充分低く、T-Cr、T-Pの除去もきわめてよく行われることがわかる。なお本例では有機体窒素、したがって全窒素が処理後増加しているが、キレート処理剤の適正使用により低減できるものである。比較例1。

アルマイト染料TAC-415 10gを1ℓの水に溶解し、その1ccをとりさらに水でうすめて1ℓとし、濃度10ppmの染料溶液とした。この液をマグネットスクラーで攪拌しながら10%硫酸を加えてpHを2とし、塩化第二鉄を100ppm、200ppm、300ppmになるように加えた。それぞれに5%の苛性ソーダ水溶液を加えpH7に中和し、処理液の残色素濃度を調べ次の値を得た。

鉄塩添加量 (ppm)	吸光度による残色素濃度 (ppm)
100	8.3
200	7.8
300	6.5

以上のようにこの処理法によっても、多少の脱

③ 硫酸ナトリウムと界面活性剤（ベンゼンスルホン酸ナトリウム）

①の稀釈染料16.2ppmの液を利用し、硫酸ナトリウム0.5g、界面活性剤0.5gを加え、①と同じ条件と方法で処理した結果、処理水の濃度は5.3ppmとなった。

④ 硝酸ナトリウムと界面活性剤（ベンゼンスルホン酸ナトリウム）

①の稀釈染料16.2ppmの液を利用し、硝酸ナトリウム0.5g、界面活性剤0.5gを加え、①と同じ条件と方法で処理した結果、処理水の濃度は4.5ppmとなった。

以上の結果を第3表にまとめる。

第 3 表

各塩と界面活性剤	処 理 前	処 理 後
炭酸ナトリウム	16.2 ppm	1.6 ppm
硝酸カルシウム	"	6.2 ppm
硫酸ナトリウム	"	5.3 ppm
硝酸ナトリウム	"	4.5 ppm

色はされるものの充分ではなく、また処理法生成物は浮上して沈殿処理には適さないことがわかった。

実施例 3

① 炭酸ソーダと界面活性剤（ベンゼンスルホン酸ナトリウム）

染料TAC-415を水で稀釈し、吸光度から染料濃度を算出したところ16.2ppmであった。この試験液に炭酸ソーダ0.5g、界面活性剤0.5gを加え、マグネットスクラーで攪拌しながら10%硫酸を加えてpH2にし、さらに凝集剤として塩化第二鉄を300ppm添加して、中和剤（苛性ソーダ）をpH7になるまで加える。その後、沈降分離した上澄みの染料濃度を吸光度計で確認した結果、1.6ppmとなった。

② 硝酸カルシウムと界面活性剤（ベンゼンスルホン酸ナトリウム）

①の稀釈染料16.2ppmの液を利用し、硝酸カルシウム0.5g、界面活性剤0.5gを加え、①と同じ条件と方法で処理した結果、処理水の濃度は6.2ppmとなった。

注）反応条件は次の内容で行った。

- ① 各塩と界面活性剤の添加反応時間 5分
- ② 硫酸酸性反応時間（pH2安定後） 5分
- ③ 塩化第二鉄反応時間 5分

実施例 4

前記実施例3において、各塩類の内、効果の良い炭酸ナトリウムについて再度、細かな実験を行った。その結果を第4表にまとめた。

第 4 表

炭酸ソーダの 添加量	界面活性剤の 添加量	処 理 前	処 理 後
0.1 g	0.5 g	19.6ppm	4.7ppm
0.3 g	0.5 g	"	4.2ppm
0.5 g	0.5 g	"	2.1ppm
0.5 g	0.3 g	"	4.5ppm
0.5 g	0.1 g	"	6.2ppm
0.1 g	0.1 g	"	8.9ppm
0.3 g	0.3 g	"	4.6ppm

注）処理方法は前記実施例3と同じである。

〔発明の効果〕

上述のように本発明の方法によれば、酸化剤を使用することなく染色排水を処理できるので、例えば金属クロームを含有する排水においても、その可溶化による後処理の工程は必要なく、また本発明に使用する各種塩及び又は界面活性剤は、これらを含む例えば金属研磨排水を利用することができるから、排水処理の経済的効果も極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本法の一例を示す工程図である。

- 1, 2, 3, 4, 5, 7 タンク
6 沈降槽
 $M_1 \sim M_3$ 攪拌機
 $P_1 \sim P_3$ ポンプ
pH pHメーター

特許出願人 キヤノン電子株式会社

代理人 丸 島 儀 一

